

電子顕微鏡観察によるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐蝕割れに関する一考察

その他（別言語等）のタイトル	Electron Microscopic Study on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel
著者	上出 英彦, 太刀川 哲平, 菅原 英夫
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	7
号	1
ページ	343-359
発行年	1970-07-15
URL	http://hdl.handle.net/10258/3512

電子顕微鏡観察によるオーステナイト系ステンレス 鋼の応力腐蝕割れに関する一考察

上 出 英 彦 ・ 太 刀 川 哲 平 ・ 菅 原 英 夫

Electron Microscopic Study on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel

Hidehiko Kamide, Tetsuhei Tachikawa
and Hideo Sugawara

Abstract

Effects of some alloy elements on the susceptibility of austenitic stainless steel to stress corrosion cracking have been investigated by transmission electron microscopy.

Thin-foil specimens of the steels were used to examine corrosion behaviors before and after exposure to solution which should cause stress corrosion cracking. In the case of the specimen to which added carbon, there was a tendency towards a cellular distribution of dislocations and, on the other hand, the specimen to which added nitrogen showed a planer distribution of dislocations. The dislocation structure of austenitic stainless steels were dependent on the relative contents of both elements.

When thin-foil specimens were exposed in boiling 42% MgCl_2 solution, the bright band was observed and a planer distribution of dislocation existed in this bright band.

Therefore, it seems that the slip is liable to occur in a planer distribution of dislocation.

In nitrogen and carbon-rich stainless steels aged at 200°C after deformation, the segregation and precipitation of solute atom were recognized in the slip plains. The segregation of solute atom is particularly necessary for the susceptibility of stress corrosion cracking. The mechanism of stress corrosion cracking of austenitic stainless steel may be explained with referring one model.

I. 緒 言

一般に応力腐蝕割れは (1) 合金であること, (2) 腐蝕すること, および (3) 応力が存在すること, の3つの因子の組み合わせになった場合におこる現象である。この現象の機構については (a) 全過程が腐蝕であるという1段階説¹⁾と (b) 腐蝕と機械的脆性割れの交番によって割れが進行するという2段階説²⁾の2つが提出されている。現在2段階説が有力な応力腐蝕割れ理論のようにみえる³⁾。しかしながら応力が非常に小さい場合にはどうしてもこの理論だけでは説明ができない。

Hoar⁴⁾は, 材料に引っ張り応力が加えられるとすべりをおこすことによって腐蝕が促進されると考えた。この機械的応力と腐蝕の交番によっておこる反応は, メカノケミカル反応

(Mechano-chemical reaction) といわれている。Swann⁵⁾は転位の電子顕微鏡観察によって応力腐蝕割れとすべりの関係を明らかにし金属におけるメカノケミカ反応の重要性を指摘した。Swann 以後、転位配列と合金成分の関係を示した論文は多い。これらの研究は主として、転位がプラナーに配列するかセルに配列するかの転位配列のみに注目して応力腐蝕割れを論じており、実際に金属材料が腐蝕媒中にて応力腐蝕割れをうける場合の研究はまだ十分におこなわれていない。

本報告は電子顕微鏡の透過法およびレプリカ法を用いて転位配列および腐蝕試験からオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐蝕割れにおよぼす炭素および窒素の影響について実験したものである。

II. 試料および実験方法

1) 試 料

試料は電解鉄、電解クロム、電解ニッケルを用いてアルミナルツボ中にて真空溶解した。必要な炭素および窒素は炭化クロム、窒化クロムを添加することによって得た。金型鑄造後、鍛造、スケール除去をおこない 1050°C×1 hr 熱処理後空冷した。次に表面を研磨し、0.23 mm の厚さになるまで冷間圧延をおこなった。

試料の分析値を表-1に示す。(以下、表中の記号を用いて成分を表わすことにする。)

2) 実験方法

(i) 薄膜作製

試料は 10^{-5} Torr で石英管に封じ込み 1100°C×1 hr 溶体化処理をおこない空冷した。溶体化処理後テンシロンで 1 mm/min の速度で歪をあたえた。この時の歪は各試料につき、伸びで 2.5% および 5% の 2 種である。歪をあたえた試料を切断して最初 25°C で H_2SO_4 : H_2PO_4 =3:2 の組成の溶液中で約 0.10 mm の厚さになるまで電解研磨をおこない、 $0.1 \times 3.0 \times 3.0$ mm に切断後ジェット研磨⁶⁾によりくばみをあたえた。ジェット研磨における溶液の組成は $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HClO}_4=10:1$ である。ジェット研磨ののち $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HClO}_4=5:1$ の組成の溶液で仕上げ研磨をし、電子顕微鏡観察のための薄膜を作製した。用いた電子顕微鏡は日立 HU-125 型である。

(ii) 腐蝕試験

腐蝕試験は図-1に示すごとく接触腐蝕をさけるために2枚のテフロン板に試料をはさみ、さらにスクリュウコックで保持して 42% MgCl_2 (154°C) 溶液中で3分間腐蝕試験をおこなった。腐蝕試験には転位配列と腐蝕の関係を調べる目的から5%引っ張り加工の試料を用いた。

表-1 試料の化学組成

記 号	成 分 (%)			
	Cr	Ni	C	N
A-1	17.60	20.19	0.010	0.009
A-2	16.40	21.06	0.014	0.150
B-1	18.26	19.84	0.142	0.010
B-2	17.82	19.95	0.134	0.164

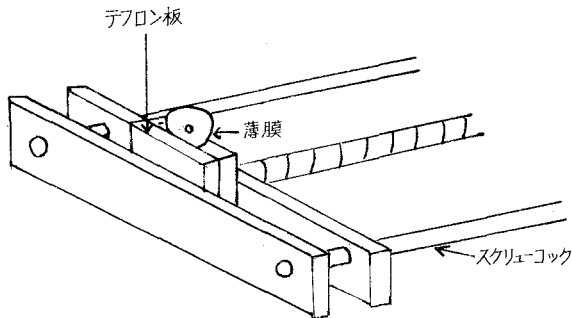


図-1 試験の保持方法

腐蝕試験後、試料を水洗、乾燥して電子顕微鏡観察に供した。

(iii) レプリカ作製

薄膜試料の腐蝕挙動とバルク試料の腐蝕挙動が一致するかどうかを調べるためレプリカ法で試料表面の腐蝕形態を観察した。試料としては5% 引張り加工をおこなったものを用い、電解研磨により表面を平滑

にし薄膜の場合と同様、図-1の方法で5時間腐蝕試験をおこなった。

(iv) 時効処理

応力腐蝕割れと腐蝕温度との関係については不明の点が多い。一段階説によれば温度は反応速度に寄与するものと考えられる。例えば比較的低い温度では応力腐蝕割れの割れ感受性が低く、高い温度では全面腐蝕をうけて応力腐蝕割れ現象を示さないとされている。しかし温度が腐蝕の反応速度にのみ寄与すると考えることと同時に金属材料学的見地から特に時効との関連性を考察することも重要である。

試料は2.5% 引張り加工材を用いて200°C、50時間の時効処理をおこない、電子顕微鏡観察をおこなった。あわせて腐蝕試験もおこなった。

III. 実験結果および検討

1) 焼鈍材の電子顕微鏡観察

本実験のように腐蝕試験の際テフロン板にはさむことによって転位の発生がおこる疑問が生じる。写真-1にテフロン板に一度薄膜をはさんだ場合のB-1試料の原組織を示す。写真-1からB-1試料が完全なオーステナイトを示していること、および転位の発生しやすい粒界付近に転位の存在が認められないことがわかる。

本実験では、原組織をオーステナイトとしてテフロン板にはさむことによって転位が発生しないものと考えて実験を進めた。

2) 引張り加工をおこなった試料の電子顕微鏡観察

テンシロンにより伸びで2.5% および5% 引

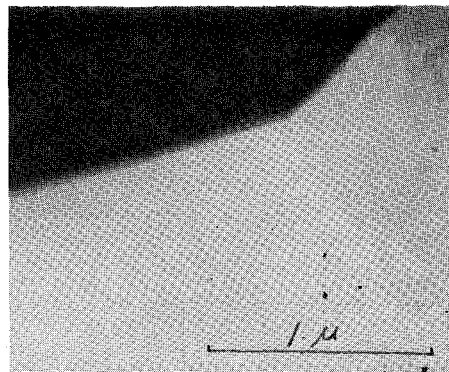


写真-1 溶体化処理後のB-1試料の電子顕微鏡写真

張り加工をおこなった試料の電子顕微鏡観察結果を以下に示す。

(i) 2.5% 引っ張り加工

写真-2 に A-1 試料の 2.5% 引っ張り加工をおこなった結果を示す。写真-2 から明らかなように引っ張り加工した A-1 試料は転位密度が小さくプラナー構造を示す傾向にある。他の試料も同様の結果を示すので省略する。

(ii) 5% 引っ張り加工

写真-3 (a)~(d) にそれぞれ A-1 ~ B-2 試料の 5% 引っ張り加工をおこなった結果を示す。低炭素、低窒素はセル構造を示すとされているが、A-1 はセル構造よりはプラナー構造に近い結果が観察されそれを 写真-3 (a) に示す。このことは後述するように [III (3)] 次の腐蝕試験によって一

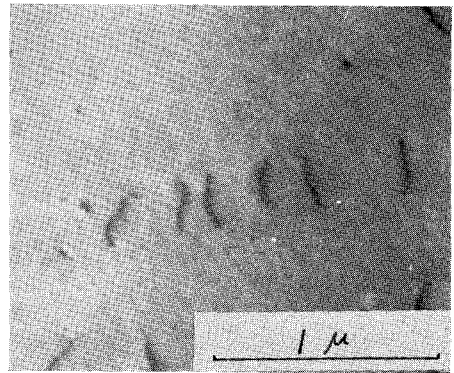
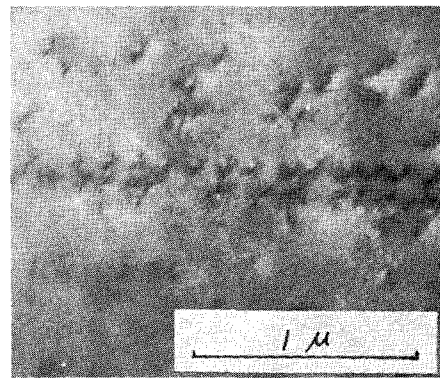


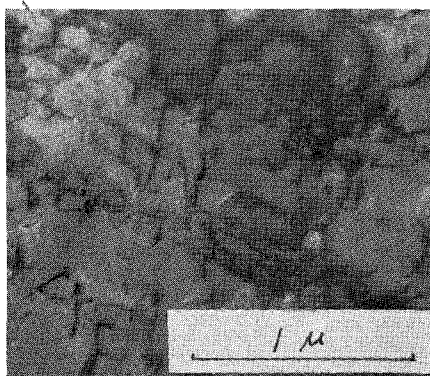
写真-2 2.5% 引っ張り加工した試料の電子顕微鏡写真



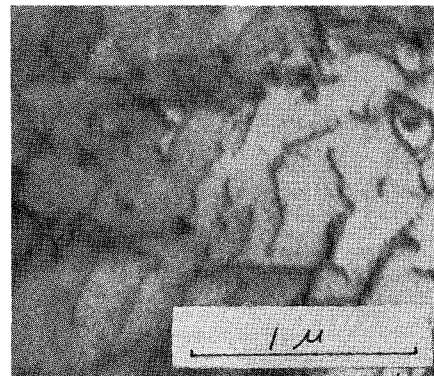
(a) A-1 試料



(b) A-2 試料



(c) B-1 試料



(d) B-2 試料

写真-3 5% 引っ張り加工した試料の電子顕微鏡写真

層明らかにされた。

写真-4(b)はプラナー構造を示し、窒素量の増加と共にプラナー構造になることと一致する。特にA-1に比べプラナー構造が著しく、写真-3には示していないが同じ試料の他の視野には積層欠陥が多く観察された。

写真-3(c)のようにB-1試料ではセル構造を示す傾向にある。他の視野ではセル構造を示す中に一部プラナー構造を示している部分が観察され従来の説⁷⁾とはことなる結果が得られた。それを写真-4に示す。

2.5%引っ張り加工した試料はプラナー構造に近い状態を示しておりながら、5%引っ張り加工によって完全なセル構造に変わると言うことは考えられないことである。写真-4に示すようにプラナー構造が存在していても不思議はない。数少ないプラナー構造から生じるすべりは応力集中をおこす可能性を含んでいるので、割れ機構を考察するうえでも重要となる。

写真-3(d)のようにB-2ではB-1に比べ窒素の影響と考えられるプラナー構造が部分的に観察されるが、炭素および窒素の作用が重なって複雑な転位分布を示しているのであろう。

写真-2および写真-3から明らかなごとく、5%引っ張り加工したものでは2.5%引っ張り加工したものに比べ転位密度が増加している。また窒素量が高くなるとプラナー構造、炭素量が高くなるとセル構造を示すと言う従来の報告のごとく、成分による差が顕著にあらわれた。

(3) 薄膜の腐蝕試験

薄膜の腐蝕試験試料としては、転位配列の関係から5%引っ張り加工のもののみを選んだ。薄膜は42% MgCl_2 (154°C) 溶液中で3分間腐蝕試験をおこなった。腐蝕試験後の電子顕微鏡観察では写真-5に示すように明るい帯が多く観察された。

電子顕微鏡観察では薄膜のうすい部分は明るく、

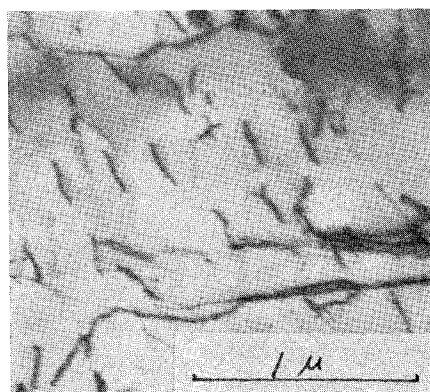


写真-4 プラナー構造を示すB-1試料の電子顕微鏡写真

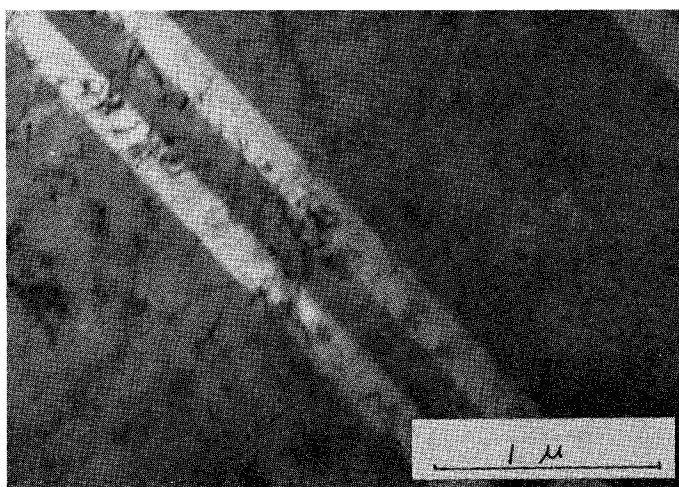


写真-5 腐蝕試験後に観察される明るい帯の電子顕微鏡写真 (A-1 試料)

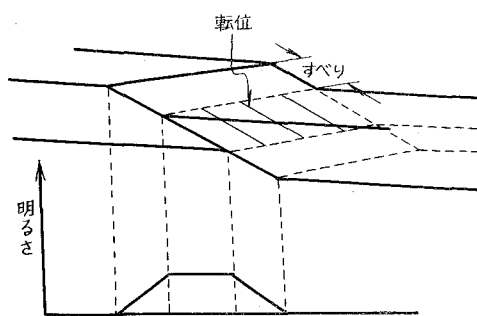


図-2 明るい帯の模型

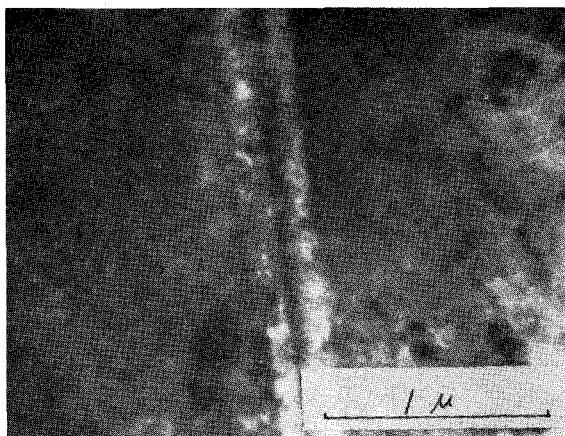
図-2は転位がプラナー構造を示す面で粗大すべりをおこしたことを図示した。写真-5の明るい帯は、粗大すべりをおこすことにより転位が開放されて1本の転位として観察される。真中の重なった帯ではすべりが小さいため転位の数が多く、その長さが帯の幅と一致する。また明るさも他の帯に比べて著しく暗い。このすべりは154°Cという温度で転位が成長してすべったものか、42% MgCl_2 溶液中に浸漬する瞬間にうけるサーマルショックによるものか、あるいは腐蝕試験後、表面に固着した MgCl_2 を水洗するときの溶解によって生ずる歪によるものかその理由については明らかではない。帯は常に1つの粒内で平行して多数生じること、薄膜そのものに変形が見られないこと、および帯の中のプラナー構造が観察されることから、プラナー構造を示す部分ですべてっていると考えるのが合理的であろう。

明るい帯から進行する腐蝕の様子を写真-6に示す。

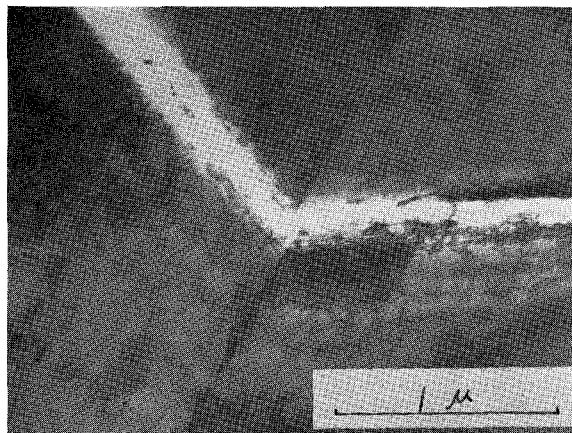
写真-6(a)では2本の帯として観察される。これは図-2のモデルで説明したように、薄膜の上下のすべった

厚い部分は暗く観察されこの明るい帯の部分はうすくなっていると考えられる。写真-5で左の明るい帯の上部に帯の幅より小さい1本の転位が観察される。また真中の明るい帯に重なって明るさの異なる帯が観察される。左側の帯では重なった明るい帯に比べて帯の中の転位の長さが短かく、その数も少ない。これをモデル的に考察すると図-2のようになる。

図-2は転位がプラナー構造を示す面で粗



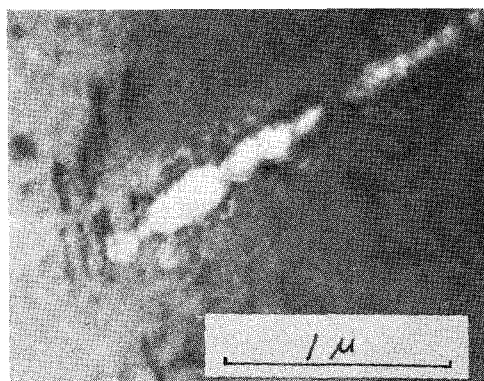
(a) A-1 試料



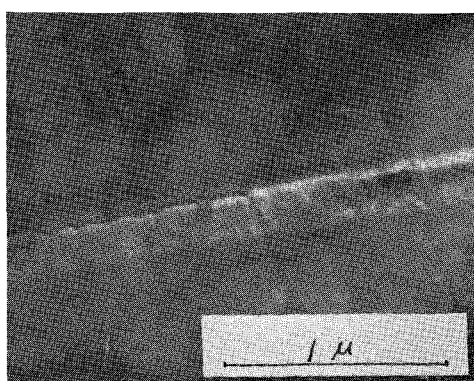
(b) A-1 試料

写真-6 明るい帯から生じる腐食の電子顕微鏡写真

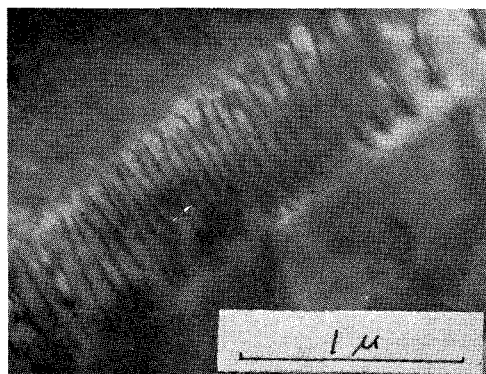
部分から腐蝕が進行するためである。その結果、写真-6(b)ではさらに腐蝕が進行すれば2本の帯が広がることにより黒い部分が縮少していくであろう。このことを実証するように、左側の粒の帯の中にわずかに腐蝕されていない部分が観察された。また写真-6(a), (b)では、帯の幅



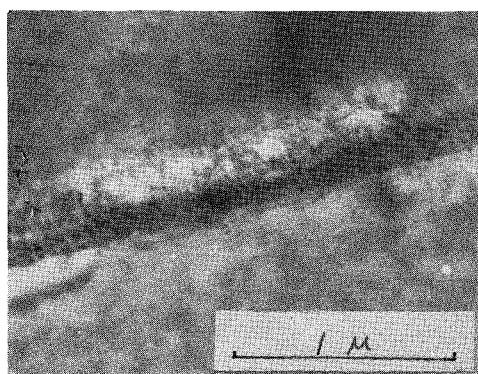
(a) A-1 試料



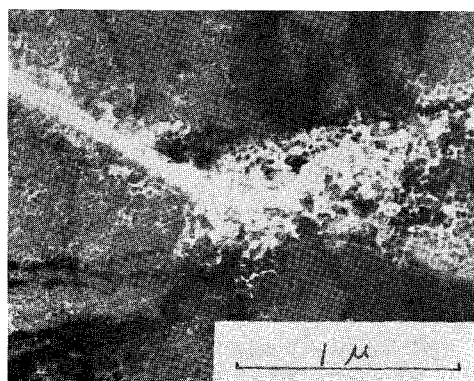
(b) B-2 試料



(c) B-2 試料



(d) A-2 試料



(e) A-1 試料

写真-7 42% MgCl_2 溶液中で3分間腐食後の電子顕微鏡写真

が異なるが膜厚の相異および薄膜とすべり面のなす角度によるものである。図-2に示すように、薄膜が一度すべりをおこすならば、(1) 新しい面が露出し、この部分がとくに活性となる、(2) 表面の不動態皮膜(カソード)と露出部(アノード)とが局部電池を形成し、露出部の腐蝕が促進される、の腐蝕機構が考えられる。写真-6はもっとも多く観察された視野であり、図-2のモデルにより薄膜がすべりをおこし、腐蝕する様子を説明できる。しかし他の視野で詳細に観察すると写真-7に示すような視野も観察された。

写真-7(a)はピットの連続として観察された腐蝕である。転位の先端からピットが発生しているのがわかる。これはエッチピットに代表されるごとく、転位の表面に出ている部分是一种の格子欠陥であり、不動態皮膜が形成されにくいため腐蝕がおこるものと考ええる。

写真-7(b)は写真-5とは異なって転位が明るい帯の中で平行に存在している。本実験では刃状転位およびらせん転位のいずれであるかを明らかにしなかったので、この点については明らかではない。

写真-7(c)はプラナー構造の転位密度が高く明るい帯として観察されない。すなわち、すべりをおこしていないと考える。しかしプラナー構造の端が明るく観察され、転位の先端部は腐蝕されているものと考ええる。

写真-7(d)は積層欠陥と転位のプラナー構造とが混合したもので、これまでの腐蝕とは異なって局部的に腐蝕が発生している。

写真-7(e)は中央の粒界部で腐蝕機構のことになった部分を示す。すなわち、左側の粒では図-2のモデルで示すように、すべりをおこして腐蝕が進行したものであり、右側の粒の腐蝕は左側の粒のすべりと粒界が交差した部分から大きく異なった腐蝕を示している。この理由については明らかではない。しかし結晶粒界が腐蝕の挙動を変えるであろうことが予想される。

A-1, A-2, B-2 試料では写真-6および写真-7に示すようないずれかの形で腐蝕が進行し最終的に写真-5の明るい帯の部分がなくなった形で腐蝕が完了する。

ここで問題になるのは B-1 試料である。B-1 試料については、転位配列の項でも述べたごとくセル構造となる。しかし写真-4で示したように部分的ではあるがプラナー構造を示すものが観察された。写真-9は42% MgCl_2 溶液中で3分間腐蝕試験をおこなった B-1 試料の電子顕微鏡観察結果を示す。

B-1 試料でも写真-5と同様に明るい帯と写真-6(b)のように腐蝕の完了したものが観察

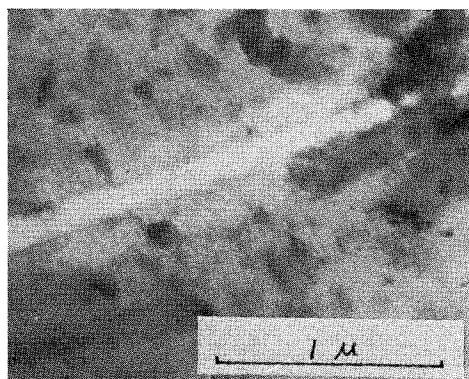


写真-8 42% MgCl_2 溶液中で3分間腐食後の B-1 試料の電子顕微鏡写真

され、図-2のように粗大すべりをおこす可能性がある。しかしこの写真-8に示すように明るい帯の数は本実験を通して A-1, A-2, B-2 に比べ少ない傾向を示した。この B-1 試料に観察されるすべりについては考察の項で考えたい。

4) レプリカ法による観察

III. 3) で述べたようなミクロ的な視野からの観察結果がはたしてバルクにまで適用できるかどうかという疑問が生じる。実際のバルク試料を用いて腐蝕させ、その表面状態をレプリカ法によって観察した。写真-9 に A-1 試料の電解研磨をおこなった表面の状態を示す。

部分的に電解研磨によるピットが観察されたが、ほぼ全面は平滑なので写真-9 を原組織とした。他の試料については同じ結果が得られた

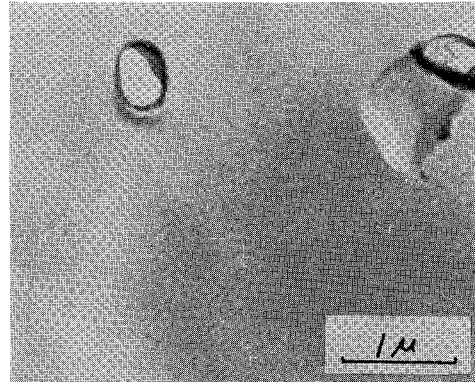
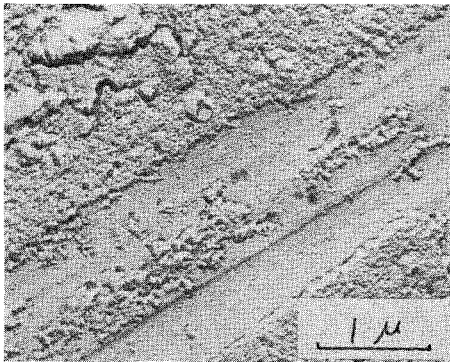
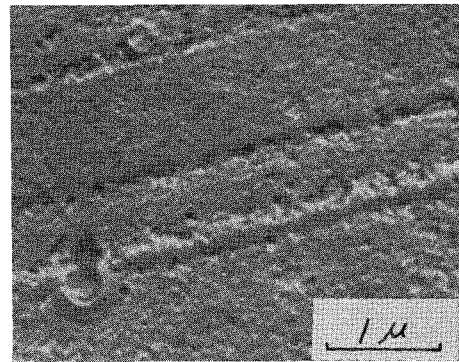


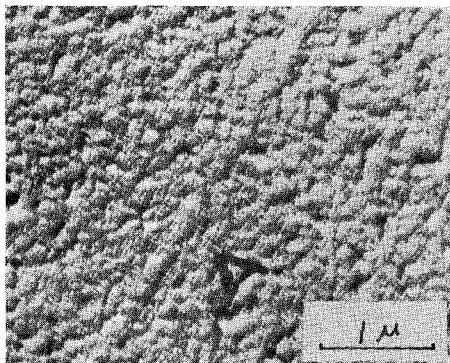
写真-9 腐食前の表面状態の電子顕微鏡写真



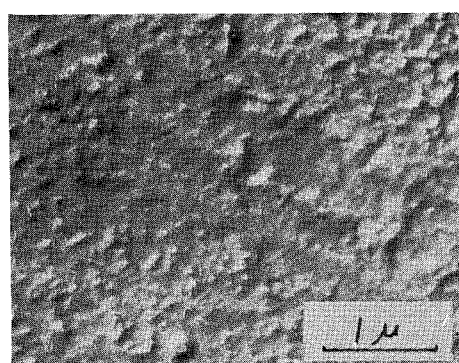
(a) A-1 試料



(b) A-2 試料



(c) B-1 試料



(d) B-2 試料

写真-10 42% MgCl_2 溶液中で腐食後の表面の電子顕微鏡写真

ので省略する。

写真-10 (a)~(d) にそれぞれ A-1~B-2 試料の 42% MgCl_2 (154°C) 溶液中で 5 時間、腐蝕試験をおこなった結果を示す。

写真-10 (a)~(d) から明らかなように、全試料について直線的な凹んでいる部分が観察された。これは薄膜試料を用いた場合に観察されたように、すべることによって生じた新生面が局部的に腐蝕をうけたものと考える。

写真-10 (a) は A-1 試料で溝状の腐蝕の数が多く観察され、腐蝕溝の幅が広がる傾向にあり底部が平滑である。写真-10 (b) は A-2 試料で A-1 試料と同様腐蝕溝の数が多い。しかし A-1 試料と異なる点は、腐蝕溝が深くなる傾向にあり、しばしば底部にピットの連続が観察された。このピットは写真-7 (a) に示すように転位の表面に出ている部分が腐蝕されやすいことに関係するものと考える。

写真-10 (c) は B-1 試料で A シリーズに比べ著しく溝の数は少ない。

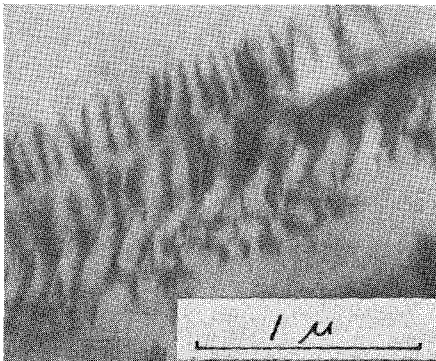
写真-10 (d) は B-2 試料で B-1 試料と同様腐蝕溝が観察され、A シリーズに比べその数が少ない。B シリーズでは A シリーズに見られるような腐蝕溝に著しい差が観察されなかった。表面の平滑さは A シリーズはやや平滑性があり、B シリーズは凹凸に富んでいる。この理由については明らかでない。

以上の点からすべりと応力腐蝕割れとは重要な関係にあることが予想される。

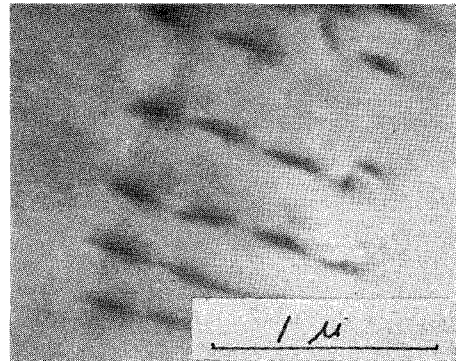
5) 時効処理

試料は 2.5% 引っ張り加工材を用いて 200°C、50 時間の時効処理をおこない、電子顕微鏡観察をおこなった。写真-11 (a)~(e) に示す。

写真-11 (a) は A-1 試料で時効前と同様プラナー構造を示している。また時効後では時効前に比べて著しく転位密度をましている。これは 200°C という温度で転位が成長するものと考える。

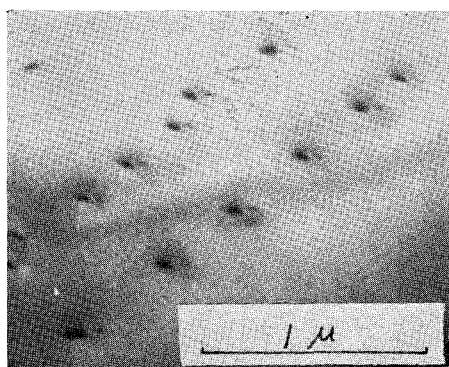


(a) A-1 試料

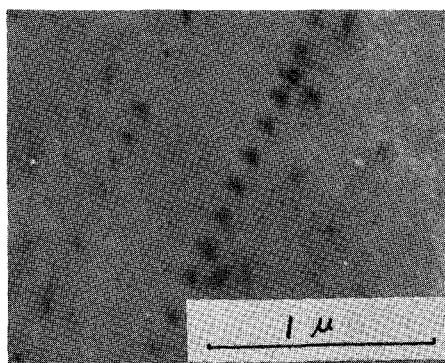


(b) A-2 試料

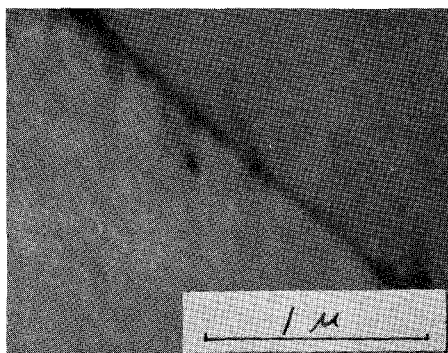
写真-11 200°C 50 時間時効後の電子顕微鏡写真



(c) B-2 試料



(d) B-1 試料



(e) B-1 試料

写真-11 200°C 50 時間時効後の電子顕微鏡写真

写真-11 (b) は A-2 試料で転位には溶質原子の集積あるいは析出によってくびれを生じている。

写真-11 (c), (d) に見られるように、異なる視野では粒内に析出物が直線的にならび、写真-11 (e) のように粒界にも析出物が観察された。このような析出は A-1 試料には観察されず、A-1 と A-2 の組成の差は窒素のみであるところから、観察される析出物は窒化物ではないかと考える。

写真-11 (c) は B-2 試料で時効前にプラナー構造を示した部分が時効過程中に完全な析出の形に近づいている様子を示す。これは直線的に並ぶ大きな析出物の近傍に転位の痕跡らしい小さな析出物が観察されることからいえる。

写真-11 (d) は、プラナー構造の転位が見られるが、写真中央部に直線に並んだ球状の完全な析出物を示す。この試料の組成は低窒素、高炭素のものであることから、これらの析出物は炭化物であると考えられる。

溶質原子の拡散を早めるため 200°C で時効処理をおこなうことにより、プラナー構造の転

位がくびれを生じ、最終的に析出物として直線的にならぶことが明らかになった。

腐蝕試験において用いられる 42% MgCl_2 溶液の温度、すなわち 154°C は上記時効温度と近接しており、この温度にてすべり面上に溶質原子が集積するであろうと言える。

写真-11 (e) は粒界に析出した場合を示す。粒界も格子欠陥の一種であり、転位と同様析出の発生カ所になりうる。

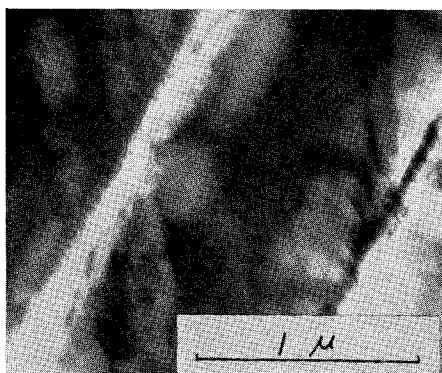
以上の点から時効処理によっておこる転位の成長およびすべり経路への溶質原子の集積はステンレス鋼の応力腐蝕割れ感受性を考察するうえに重要である。

6) 時効処理後の腐蝕試験

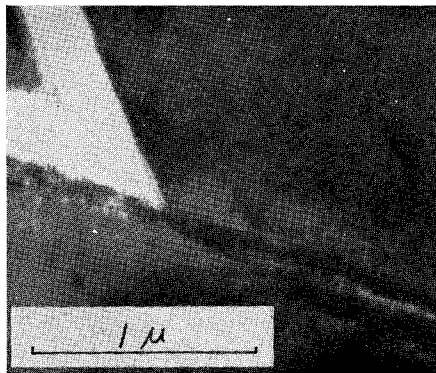
時効処理したものについて腐蝕試験をおこなった。その結果を写真-12 に示す。時効後の腐蝕試験では、時効前にみられるような明るい帯は観察されず、時効前に腐蝕されずらなかった粒界および双晶粒界は腐蝕をうけている。

腐蝕後、明るい帯が見られないことは転位が溶質原子の集積あるいは析出物によってロックされ、すべりが止められるためと考える。写真-5 の明るい帯は図-2 のモデルで説明されるように、すべることによってのみ生ずる。A-1 試料では写真-11 (a) に示すように転位がプラナー構造に成長していること、およびくびれを生じていないことから明るい帯の発生が考えられそうであるが、微量の炭素および窒素と言えども、溶質原子となって転位に侵入するであろう。炭素および窒素が侵入する程度で析出にまでは至らなくとも、析出物と同じような挙動を示し、すべり現象を妨げる作用をしているものとする。

写真-12 (a) は双晶粒界、写真-12 (b) は粒界、写真-12 (c) は析出部が腐蝕され、これらのカ所は腐蝕感受性が高いことを示す。同様に写真-12 (d) は粒界および粒界上の析出部、写真-12 (e) は析出部が腐蝕されているのが観察された。写真-12 (c) の析出部の腐蝕が写真-12 (e) の場合より顕著でない理由は明らかでない。しかし、ステンレス鋼の粒界腐蝕現象を電気化学説で

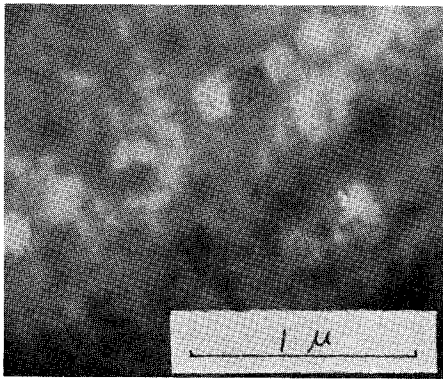


(a) A-1 試料

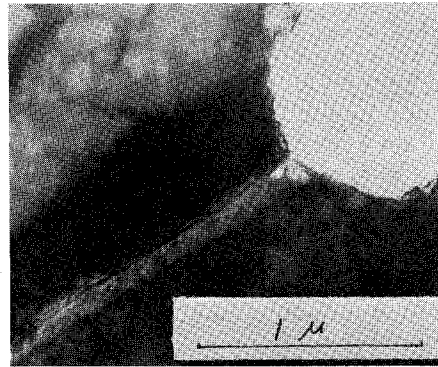


(b) A-2 試料

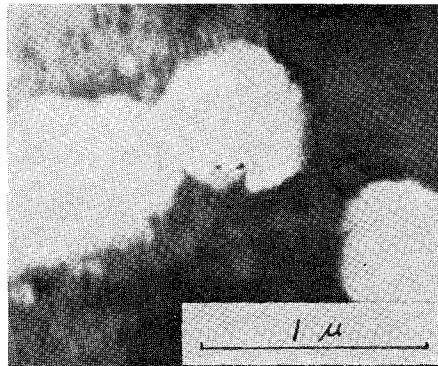
写真-12 時効処理後の 42% MgCl_2 溶液中での
腐蝕試料の電子顕微鏡写真



(c) B-1 試料



(d) B-2 試料



(e) B-2 試料

写真-12 時効処理後の 42% MgCl_2 溶液中での腐食試料の電子顕微鏡写真

説明できるとするならば、これらの粒界、双晶粒界および析出物近傍の腐蝕感受性の高いことも同様な電気化学説で考えることは矛盾がないであろう。写真-12 (a), (b), (c) に示すように粒界、双晶粒界および析出部から腐蝕が発生しており、時効前の腐蝕と著しく異なる。

写真-12 (d), (e) は析出部から大きなピットとして腐蝕が進行している。析出部からおこる腐蝕はピットと決めつけることは不自然だが、A-1 のように低炭素および低窒素の試料ではっきりした析出が観察されないものでも粒界部が直線的に腐蝕されていることから、粒界部に溶質原子が集まることによってのみ腐蝕されたと推論すると、溶質原子と腐蝕性の関係は重要である。

IV. 考 察

応力腐蝕割れと不動態皮膜の関係は非常に重要である。応力が非常に大きい場合には容易に不動態皮膜を破壊するであろうし、2段階説も十分に考えられる。

問題になるのは応力の小さい場合で、どのようにして不動態皮膜が破壊され、どのような機構で割れが進行するのかである。写真-5, 図-2 に示したごとく、転位がプラナーに配列し成長してすべりをおこすことによって同時に不動態皮膜も破壊することが考えられる。その過程をモデルで 図-3 に示す。

図-3 (1) は表面に不動態皮膜が生じ、材料内にはすべり線が存在することを示す。(2) は転位がすべり面上に成長して、不動態皮膜のところで堆積した場合を示す。(3) はすべりによって、不動態皮膜が破壊されたことを示し、写真-5 で実証された。

図-3 (3) のようにして、最初に生じた新しい面は先に述べた [III. 3] 2つの理由のいずれかによって腐蝕すると考えるならば、この腐蝕とすべりが密接な関係を示しながら割れへと進展するものとする。

図-3 (6) はある程度腐蝕が進行したのち、表面に不動態皮膜が生じ、この皮膜が 図-3 (3) のごとく、すべりによって破壊する場合を図示した。面心立方格子金属の容易すべりは $1 \sim 2 \text{ kg/mm}^2$ の小さい応力下でもおこるとされており、微少応力下の応力腐蝕割れ現象は 図-3 のモデルによって説明できる。炭素および窒素などの溶質原子がオーステナイト系ステンレス鋼の腐蝕を促進する過程も、図-3 (6) によって説明できるであろう。すなわち、溶質原子は時効処理によってすべり面上に集積あるいは析出すると同時に、粒界にも集積あるいは析出する。析出したカ所は局部電池を形成して腐蝕を助長すると考えれば、写真-12 (d), (e) の腐蝕孔の発生は矛盾のないことである。また転位の表面にでている部分は1種の表面欠陥であって、化学反応

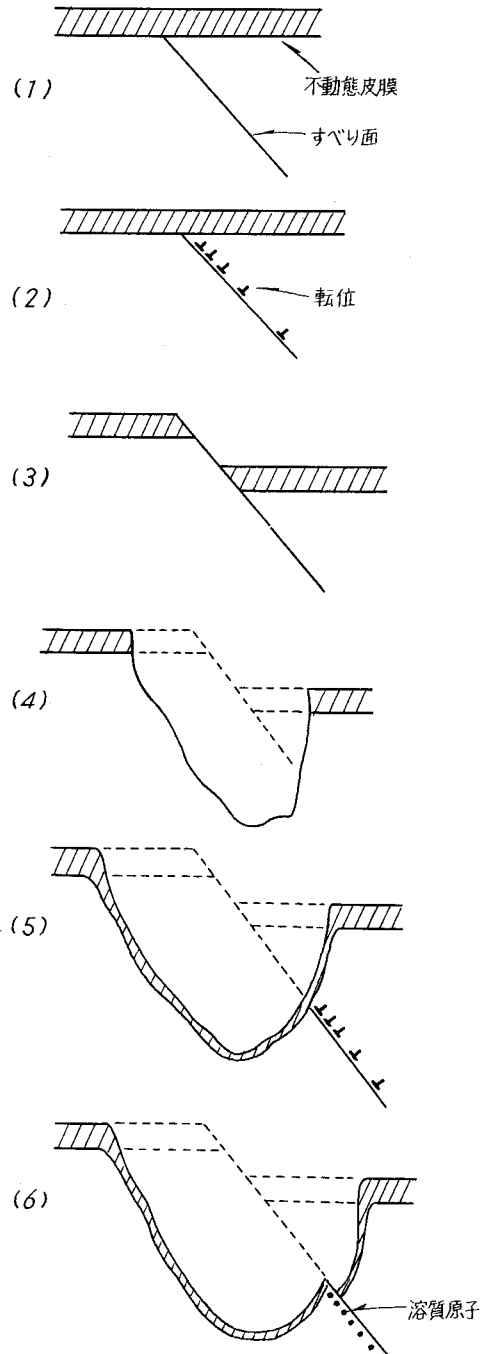


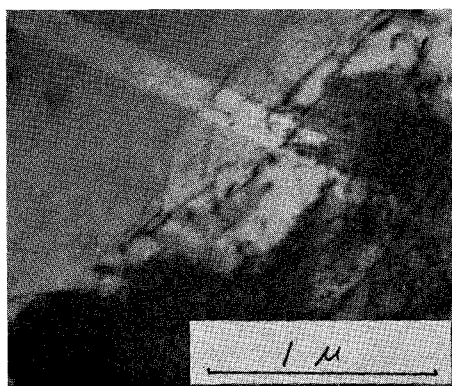
図-3 不動態皮膜の破壊と腐食の進行

性が高いことは多くの研究者によって指摘されている⁸⁾。この部分は局部的腐蝕によって金属表面が露出し、微小応力によりすべりを一層容易にするかもしれない。

以上のようにすべりと腐蝕は密接な関係にあり、応力によって金属の化学反応性が促進される現象、すなわちメカノケミカル反応を応力腐蝕割れに適用できる。

応力腐蝕割れの全過程はメカノケミカル反応によるものである。

次に問題になるのは、先に述べたごとく炭素の含有量の増加とともに割れ感受性が低下することである。本実験では2.5% 引っ張り加工したものは、何れの試料もプラナー構造を示した。これは塑性変形初期であり、2.5% 引っ張り加工により、容易にすべり面上をたんにすべったものとする。5% 引っ張り加工したものでは転位配列に著しい差が生じ、炭素量の高いものではセル構造の傾向が強くなる。ここで問題になるのは、2.5% 引っ張り加工でプラナー配列をしていたものが5% 引っ張り加工で転位配列がセル構造に変化することである。炭素のように、侵入型に固溶する元素が2.5% から5% 引っ張り加工への増加によって転位の配列を全く変えるという考えはあたらない。本実験では高炭素の試料も写真-4に示すように、転位がプラナー構造を示すものが観察され、写真-8、写真-10のように腐蝕試験からもこのことが明らかにされたことはおおいに興味のあることである。もしこの事実を否定するとすれば、薄膜で観察されるプラナー構造はすべりと無関係になり、転位配列から応力腐蝕割れを考えることは無意味になる。高炭素の場合もプラナー構造を形成して粗大すべりを生じることから、図-3のモデルはすべての試料に適用できる。写真-8、写真-10に示すように、高炭素含有の試料における数少ない粗大すべりは応力集中をまねき、メカノケミカル反応によって割れを生じるにいたるであろう。しかし高炭素の場合は、応力腐蝕割れの感受性が低いとされており⁹⁾、上述の考えとは一致しないことになる。それでは何がこのすべりを阻止するのだろうか。腐蝕試験後試料を電子顕微鏡で観察すると、明るい帯は粒界で止められすべりが阻止されている。それ



(a) 粒界でとめられるすべり



(b) すべり面とセル構造

写真-13 42% MgCl₂ 溶液中で3分間腐食後の電子顕微鏡写真

を写真-13(a)に示す。

炭素量の多寡によって粒界の性質が変わるか否かは明らかではないが、明るい帯が粒界によって阻止されることから、粒界の役割は重要であると考ええる。

高炭素の試料はセル構造を示し、これとすべりの関係も考察する必要がある。セル構造を示す転位が容易にすべり面を横切って、すべり面上の転位にジョグをあたえる。ジョグをもつ転位の移動にともなって空孔あるいは格子間原子を形成し転位の移動が妨げられる¹⁰⁾。この様子を写真-13(b)に示す。写真-13(b)は、粒界から発生したセル構造の転位が明るい帯として観察されるすべり面を横切っていることを示す。セル構造の転位がすべりを妨げるという考えは実験事実と一致する。高炭素の試料では、最初はすべった部分から腐蝕がおこるとしても、観察されるセル構造が連続的なすべりを阻止するため割れの伝播を遅らせるものと考ええる。薄膜の腐蝕試験およびレプリカ観察から明らかのように、腐蝕の連続性にとぼしい。表現を変えれば割れにくいことになる。

以上の点からプラナー構造およびセル構造のものについて、メカノケミカル反応の考えから応力腐蝕割れを説明できる。

V. 結 言

電子顕微鏡観察によるオーステナイト系ステンレス鋼の転位配列におよぼす炭素、窒素の影響および42% MgCl_2 溶液中での腐蝕試験の結果から、応力腐蝕割れに関する次の知見が得られた。

(1) 2.5% 引っ張り加工をおこなったものの転位配列は、各試料ともプラナー構造の傾向が強く、5% 引っ張り加工のものでは炭素量の増加とともにセル構造、窒素量の増加とともにプラナー構造の傾向が強い。しかし低炭素、低窒素のものおよび高炭素、低窒素のものでもプラナー構造が観察され、腐蝕試験からも実証された。

(2) 時効によって溶質原子のすべり面上への集積が認められ、応力腐蝕割れ感受性におよぼす溶質原子の集積は重要である。

(3) 腐蝕試験後に観察される明るい帯はモデルによって説明できる。

(4) プラナー構造の部分ですべりをおこし、この露出部から腐蝕が進行する様子が観察され、メカノケミカル反応の可能性を説明できる。またセル構造のものについてもメカノケミカル反応から説明できる。

(5) 応力腐蝕割れの初期過程と伝播過程はモデルによって説明できる。

終わりに、本研究をすすめるにあたり、有益なる御討論と御助言を賜った東北大学金属材料研究所工学博士高野道典氏に厚くお礼申し上げます。

また試料作製に御協力いただきました新日本製鉄室蘭製鉄所鋼材研究室芦浦武夫氏ならびに本学金属工学科戸田茂雄氏に深く感謝いたします。

(昭和 45 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) E. Dix: Trans. Am. Inst. Min. Met. **137**, 11 (1940).
- 2) F. H. Keating: The Symposium on Internal Stress in Metal and Alloy (1958).
- 3) 下平三郎: 日本金属学会会報 **8**, 652 (1969).
- 4) T. P. Hoar.: Corrosion **19**, 331 (1963).
- 5) P. R. Swann: Corrosion **19**, 102 (1963).
- 6) 竹山太郎: 固体物理 **2**, 26 (1967).
- 7) 高野・下平: 防蝕技術 **14**, 206 (1965).
- 8) 下平三郎: 材料 **18**, 53 (1969).
- 9) 大谷南海男: 日本金属学会会報 **8**, 666 (1969).
- 10) 幸田成康: 金属物理学序論 178.